

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. März 2004 (04.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/018393 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 11/09, 1/20
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007543
- (22) Internationales Anmeldedatum:
11. Juli 2003 (11.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 38 370.7 22. August 2002 (22.08.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MALZKORN, Rainer [DE/DE]; Am Rehbaum 20, 46282 Dorsten (DE). NIERLICH, Franz [AT/DE]; Vikariestrasse 16, 45768 Marl (DE). PETERS, Udo [DE/DE]; Neulandstrasse 116, 45770 Marl (DE). TUCHLENSKI, Axel [DE/DE]; Siepenstrasse 7, 45478 Mülheim (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFINCHEMIE GMBH; Intellectual Property Management, Patente-Marken, Bau 1042 - PB 15, Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF ISOBUTENE FROM COMMERCIAL METHYL TERT-BUTYL ETHER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ISOBUTEN AUS TECHNISCHEN METHYL-TERT.-BUTYLETHER

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ultrapure isobutene from commercial methyl tert-butyl ether (MTBE) and the commercial utilization of the bypass flows.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Isobuten aus technischem Methyl-tert.-butylether (MTBE) und die wirtschaftliche Nutzung der Nebenströme.

Verfahren zur Herstellung von Isobuten aus technischen Methyl-tert.-butylether

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochreinem Isobuten aus technischem Methyl-tert.-butylether (MTBE) und die wirtschaftliche Nutzung der Nebenströme.

5

Isobuten ist ein Ausgangsstoff für die Herstellung von Butylkautschuk, Polyisobutylen, Isobuten-Oligomeren, verzweigten C₅-Aldehyden und C₅-Carbonsäuren. Weiterhin wird es als Alkylierungsmittel und Zwischenprodukt zur Erzeugung von Peroxiden eingesetzt.

- 10 Isobuten kann durch Dehydrierung von Isobutan gewonnen werden. Allerdings stehen nicht genügend große Mengen an reinem Isobutan zur Verfügung.

In technischen Strömen, beispielsweise im C₄-Schnitt eines Steamcrackers oder einer FCC-Einheit, liegt Isobuten zusammen mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen vor.

- 15 Aus diesen Gemischen kann Isobuten wegen der geringen Siedepunktsdifferenz bzw. wegen des sehr geringen Trennfaktors zwischen Isobuten und 1-Buten durch Destillation nicht wirtschaftlich abgetrennt werden.

- Aus diesen C₄-Schnitten kann das Isobuten auf verschiedene Weise abgetrennt werden, abhängig davon, welche weiteren Olefine gewonnen werden sollen. Der erste Schritt, den alle Aufarbeitungsverfahren gemeinsam haben, ist die Entfernung des größten Teils des Butadiens und anderer mehrfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Kann Butadien gut vermarktet werden oder besteht ein Eigenbedarf, wird es durch Extraktion oder Extraktivdestillation abgetrennt. Im anderen Falle wird es bis zu einer Restkonzentration von circa 2000 Massen-ppm selektiv
25 zu linearen Butenen hydriert. Zurück bleibt in beiden Fällen ein Kohlenwasserstoffgemisch (sogenanntes Raffinat I oder hydriertes Crack-C₄), das neben den gesättigten Kohlenwasserstoffen n-Butan und Isobutan die Olefine Isobuten, 1-Buten und 2-Butene (cis und trans) enthält.

- 30 Soll neben Isobuten auch 2-Buten bzw. ein Gemisch linearer Butene mit hohem 2-Butengehalt gewonnen werden, wird das o.g. Gemisch, das typischerweise nicht mehr als 1 % Butadien enthält (C₄-Strom aus FCC, Raffinat I oder hydriertes Crack-C₄) hydriert und

hydroisomerisiert, d. h., es wird noch vorhandenes Restbutadien bis zu einem Restgehalt von unter 5 ppm selektiv hydriert und 1-Buten zu den 2-Butenen isomerisiert. Die Gleichgewichtslage zwischen 1-Buten und den beiden 2-Butenen liegt zum Beispiel bei 80 °C bei circa 1/17, also weit auf der Seite der 2-Butene. Aus dem Hydroisomerisierungsgemisch
5 kann wegen der geringen Siedepunktdifferenzen nur ein Gemisch aus Isobuten, 1-Buten und Isobutan als Kopfprodukt gewonnen werden, von dem destillativ das Isobutan abgetrennt werden kann. Als Sumpfprodukt wird ein Isobuten-freies Gemisch mit 2-Butenen erhalten. Selbst wenn die Hydroisomerisierung in einer Reaktivdestillationkolonne durchgeführt wird, fällt kein vollständig 1-Buten-freies Isobuten an, wie beispielsweise in EP 0 922 018
10 beschrieben. Diese Isobutenqualität ist daher für einige Anwendungen nicht geeignet.

Isobuten kann aus einem C₄-Olefinmischung über die Schritte selektive Derivatisierung, Abtrennung des Derivats vom verbleibenden Kohlenwasserstoffmischung und Spaltung des Derivates abgetrennt werden.

15 Isobuten kann leicht mit Wasser oder Alkoholen derivatisiert werden. Die Umsetzung von Isobuten-haltigen Strömen mit Wasser ergibt tert.-Butanol (TBA), das leicht in Isobuten und Wasser rückgespalten werden kann. Der Hauptnachteil dieses Abtrennungsverfahren liegt in der TBA-Synthese, die auf Grund der geringen Löslichkeit von Wasser in C₄-
20 Kohlenwasserstoffen nur geringe Raum-Zeit-Ausbeuten aufweist.

Die Anlagerung von Methanol an Isobuten in C₄-Kohlenwasserstoffströmen zu MTBE erfolgt wesentlich schneller als die Anlagerung von Wasser. Technisches MTBE ist eine gefragte Kraftstoffkomponente für Ottomotoren zur Erhöhung der Oktanzahl. Wegen seiner leichten
25 Herstellbarkeit und seines großen Marktvolumens ist es eine preiswerte Vorstufe für reines Isobuten.

Großtechnisch wird daher meist ein Isobuten-haltiger C₄-Schnitt mit Methanol zu MTBE umgesetzt, dieses aufgereinigt und wieder zu Isobuten und Methanol gespalten.

30

Die Schwierigkeit dieses Verfahrens liegt darin, Isobuten in einer Reinheit von größer 99,9 % herzustellen. Technisches MTBE (Kraftstoffqualität) enthält C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe,

C₄-Oligomere (C₈, C₁₂-Kohlenwasserstoffe), 2-Methoxybutan (MSBE), Methanol und TBA. Diese Stoffe und deren Folgeprodukte sowie andere Nebenprodukte, die bei der Spaltung aus MTBE entstehen, können das Zielprodukt Isobuten verunreinigen.

- 5 Integrierte Verfahren zur Herstellung von hochreinem Isobuten aus C₄-Strömen über die Herstellung von MTBE und dessen Spaltung sind bekannt und z. B. in US 5 567 860 beschrieben. Hier werden isobutenhaltige C₄-Ströme zunächst mit Methanol verethert, so dass je nach Umsatz ein Gemisch aus MTBE, MSBE, nicht umgesetzten C₄-Kohlenwasserstoffen, Methanol, Wasser, DME, C₄-Oligomeren sowie C₃- und C₅-Kohlenwasserstoffen als
- 10 Verunreinigung des C₄-Stroms erhalten wird. Dieses Produktgemisch wird destillativ in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend die C₃, C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe, Methanol und DME und eine C₄-Oligomere enthaltende Schwersiederfraktion getrennt. In einem Seitenabzug der Kolonne wird MTBE und MSBE erhalten, welche dann der sauer katalysierten Spaltung
- 15 zugeführt werden. In der Spaltungsreaktion werden entsprechend Isobuten, n-Buten und Methanol als Hauptbestandteile sowie nicht umgesetzte MTBE und MSBE erhalten. Auch dieses Produktgemisch wird wiederum destillativ aufgereinigt, wobei als Leichtsiederfraktion das C₄/Methanol-Azeotrop, enthaltend iso- und n-Buten und DME abgezogen wird. Um das Zielprodukt, hochreines Isobuten, zu erhalten muss diese Fraktion durch mindestens eine Wasserwäsche und eine Destillation aufgereinigt werden. Die aus der Spaltungsreaktion
- 20 erhaltene Schwersiederfraktion (MTBE, Methanol, MSBE) wird in einer Weise fraktioniert, dass als Schwersieder Methanol und als Leichtsieder ein Azeotrop aus Methanol, MTBE und MSBE anfällt. Diese Fraktionen werden jeweils vor die Veretherungs- bzw. die Spaltungsstufe zurückgeführt.
- 25 Dieses Verfahren ist insofern aufwendig, da das Zielprodukt Isobuten in mehreren Kolonnen und Waschstufen von den Begleitstoffen des C₄-Einsatzstroms bzw. nicht umgesetzten Reaktionsprodukten oder Nebenprodukten aus der Veretherungs- und Spaltungsreaktion befreit werden muss. Weiterhin sollte ein integrierter Prozess ermöglichen, nicht umgesetzte Stoffe wie MTBE oder Isobuten-haltige C₄-Ströme einfach abzutrennen und in die entsprechenden
- 30 Reaktionsstufen zurückzuführen. Im Idealfall würden Isobuten-haltige C₄-Kohlenwasserstoffe und zurückgewonnenes Methanol an einer Stelle des Verfahrens abgetrennt und wiederum zur Herstellung von MTBE eingesetzt. Nicht umgesetztes MTBE sollte dagegen als separater

Stoffstrom gewonnen und in die Etherspaltungsreaktion rückgeführt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Herstellung von Isobuten aus MTBE bereitzustellen, das mit möglichst wenig Trennstufen und Rückführströmen betrieben werden kann.

5

Die vorliegende Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung von Isobuten durch sauer katalysierte Spaltung von Methyl-tert.-butylether (MTBE), wobei

dass ein Einsatzgemisch, enthaltend MTBE, C₄-, C₅-Kohlenwasserstoffe, Methanol, Methyl-sek.butylether, TBA und C₄-Oligomere

- 10 a) in eine Fraktion a), enthaltend MTBE, MSBE, TBA und C₄-Oligomere und
b) in eine Fraktion b), enthaltend C₄-, C₅-Kohlenwasserstoffe, MTBE und Methanol aufgetrennt,
c) das in der Fraktion a) enthaltende MTBE in Methanol und Isobuten gespalten und
d) das Spaltprodukt aus c) nach Abtrennung eines Isobuten-haltigen Stroms in das
15 Einsatzgemisch rückgeführt wird.

Das im Einsatzgemisch enthaltene MSBE findet sich unspezifisch in beiden Fraktionen a) und b), wird jedoch zweckmäßiger Weise durch einen Ausschleusestrom der Fraktion a) entfernt.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren kann leicht an eine bestehende MTBE-Anlage angebunden werden, so dass die Rückführströme des Methanols und der C₄-Kohlenwasserstoffe wieder zur Herstellung von MTBE verwendet werden können. Es ist auch möglich, technisches MTBE in Kraftstoffqualität oder mit noch geringeren Spezifikationen einzusetzen.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber dem Stand der Technik durch eine besonders elegante Abtrennung von im Einsatzgemisch enthaltenen Verunreinigungen und in andere Verfahrensstufen rückzuführende Stoffströme aus. So werden in der ersten Destillationsstufe Methanol und leichtsiedende Verunreinigungen im Einsatzgemisch bereits
30 vor der Spaltungsreaktion abgetrennt. Hierdurch wird eine effiziente Abtrennung des in der Spaltungsreaktion gewonnenen Isobutens erst möglich, da störende Begleitstoffe bereits abgetrennt wurden. Die Rückführung des bei der Reaktion erhaltenen Methanols vor die

Spaltungsreaktion bzw. genauer vor die erste Destillationsstufe hat bei einer dem erfindungsgemäßen Verfahren vorgeschalteten MTBE-Synthese eine effiziente Kreislauffahrweise des Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung von Nebenprodukten wie DME, C₄-Oligomeren, TBA oder MSBE zur Folge.

5

Ein Blockschema für eine Anlage, in der das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, ist in Figur 1 dargestellt. MTBE (Kraftstoffqualität) (1) wird zusammen mit dem Sumpfprodukt (11) aus Kolonne (9) in die Kolonne (2) eingespeist. Als Kopfprodukt (3) wird ein Gemisch aus MTBE, Methanol und C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffen abgezogen. Aus dem Sumpfprodukt (4), das vorwiegend aus MTBE besteht, der Kolonne (2) wird ein Teil (6) zur Ausschleusung von Hochsiedern (TBA, Diisobuten, MSBE) abgetrennt. Der andere Teil (5) wird in den Spaltungsreaktor (7) gefahren. Das Reaktionsgemisch (8) wird in der Destillationskolonne (9) aufgetrennt. Als Kopfprodukt (10) fällt ein Isobuten an, das gegebenenfalls Methanol, Dimethylether und Wasser enthält. Die optionale Aufarbeitung dieses Roh-Isobuten zu hochreinem Isobuten ist in Figur 1 nicht dargestellt. Das Sumpfprodukt (11) der Kolonne (9), das nicht gespaltenes MTBE, einen Teil des durch Spaltung entstandenen Methanols und Hochsieder enthält, wird in die Kolonne (2) zurückgeführt. Anstelle des Reaktors (7) und der Kolonne (9) können auch eine oder mehrere Reaktivdestillationskolonnen verwendet werden. Stoffstrom (3) kann ganz oder teilweise durch Leitung (12) in eine optionale Veretherungsstufe (13) geführt werden. Hier wird aus einem Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffstrom (14), Frischmethanol (15) und dem rückgeführten Methanol (12) MTBE hergestellt. Strom (16) dient zur Ausschleusung nicht umgesetzter Anteile aus dem Isobuten-haltigen C₄-Kohlenwasserstoffstrom (z. B. n-Buten und aliphatische Bestandteile).

Einsatzstoff für das erfindungsgemäße Verfahren kann technischer MTBE in Kraftstoffqualität sein. Dieser besteht typischerweise zu 98 Massen-% aus MTBE und enthält ca. 0,5 Massen-% C₄- bis C₈-Kohlenwasserstoffe, ca. 1 Massen-% Methanol, ca. 500 Massen-ppm Wasser und 2-Methoxybutan. Bevorzugt wird ein technisches MTBE mit einem 2-Methoxybutan-Anteil von unter 2500 Massen-ppm, dessen Herstellung beispielsweise in DE 101 02 082 beschrieben ist, eingesetzt.

Es ist auch möglich, MTBE-Qualitäten mit einem deutlich höheren Methanolgehalt als 1

Massen-% einzusetzen, z. B. können MTBE/Methanol-Gemische im Verhältnis 80 : 20, 90 : 10 oder 95 : 5 problemlos verarbeitet werden. Diese Gemische können natürlich noch die bereits genannten Begleitstoffe mit einem Anteil ≤ 3 Gew.-% aufweisen.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe im MTBE gemeinsam mit dem MTBE-Methanol-Minimumazeotrop durch Destillation entfernt. Dabei fällt ein Destillat an, das MTBE, Methanol und C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe enthält. Dieses Gemisch wird zweckmäßig in die Synthesestufe einer MTBE-Anlage gefahren.
- 10 Durch die Rückführung des Sumpfproduktes (11) aus der Destillationskolonne (9) werden in der Kolonne (2) sowohl die C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe aus dem MTBE-Einsatzstoff entfernt als auch der größte Teil des bei der MTBE-Spaltung entstandenen Methanols abgetrennt.

- Für die Destillationskolonne vor dem Spaltungsreaktor ((2) in Figur 1) hat sich in der Praxis
15 eine Trennstufenzahl von 10 bis 60, insbesondere von 20 bis 40, wobei hiervon 10 bis 30 auf den Verstärkerteil und 10 bis 30 auf den Abtriebsteil, entfallen, bewährt.

- Die Kolonne ist zweckmäßig mit Einbauten ausgestattet, die aus Böden, Füllkörpern oder Packungen bestehen. Die Fraktionierung in dieser Kolonne kann bei Normaldruck oder bei
20 erhöhtem Druck durchgeführt werden. Da der MTBE-Anteil im MTBE/Methanol-Azeotrop im Druckbereich von 1 bis 25 bar mit steigendem Druck abnimmt und möglichst wenig MTBE mit dem Methanol abgetrennt werden soll, wird die Destillation bevorzugt unter Überdruck durchgeführt, insbesondere im Druckbereich von 5 bis 25 bar, ganz besonders im Druckbereich 8 bis 20 bar.

25

Das Rücklaufverhältnis der Kolonne liegt zwischen 1 und 10, insbesondere zwischen 2 und 7.

Das Sumpfprodukt der Kolonne (2) vor dem Spaltungsreaktor (Schritt a) (Figur 1) weist bevorzugt einen Gehalt von C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffen von unter 250 Massen-ppm auf.

- 30 Es enthält wenig Methanol und als Hochsieder TBA, 2-Methoxybutan und Diisobuten.

Um C₄- und C₅-Kohlenwasserstoffe, deren Oligomere und Spaltmethanol gemeinsam

abzutrennen und zugleich eine Anreicherung von Hochsiedern im Prozess zu verhindern, kann ein Teil (6) des Sumpfproduktes (4) der Kolonne (2) kontinuierlich ausgeschleust werden. Die Ausschleusung der C₄-Oligomere aus der Fraktion a) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann sowohl durch einen Ausschleusestrom als auch durch eine weitere Destillationsstufe, z. B. als Sumpfprodukt erfolgen. Eine Verwendungsmöglichkeit für den Ausschleusestrom besteht in der destillativen Aufarbeitung zu hochreinem MTBE. Dafür ist es erforderlich, den Gehalt von Methanol im Sumpf (4) der Kolonne (2) auf 50 Massen-ppm zu senken, was durch erhöhte Destillatabnahme in der Kolonne (2) erreicht werden kann.

- 10 Die Spaltung des Sumpfproduktes, das vorwiegend aus MTBE besteht, in Isobuten und Methanol kann an einem im Festbett angeordneten sauren Katalysator durchgeführt werden.

Eine Gruppe von sauren Katalysatoren, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind feste Ionenaustauscherharze mit Sulfonsäuregruppen.

15

- Geeignete Ionenaustauscherharze sind beispielsweise solche, die durch Sulfonierung von Phenol/Aldehyd-Kondensaten oder von Cooligomeren von aromatischen Vinylverbindungen hergestellt werden. Beispiele für aromatische Vinylverbindungen zur Herstellung der Cooligomere sind: Styrol, Vinyltoluol, Vinylnaphthalin, Vinylethylbenzol, Methylstyrol, Vinylchlorbenzol, Vinylxylol und Divinylbenzol. Insbesondere werden die Cooligomeren, die durch Umsetzung von Styrol mit Divinylbenzol entstehen, als Vorstufe für die Herstellung von Ionenaustauscherharzen mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Die Harze können gelförmig, makroporös oder schwammförmig hergestellt werden. Stark saure Harze des Styrol-Divinyl-Typs werden u. a. unter folgenden Handelsnamen verkauft: Duolite C20, Duolite C26, 20 Amberlyst A15, Amberlyst A35, Amberlyst 36, Amberlite IR-120, Amberlite 200, Dowex 50, 25 Lewatit K2431, Lewatit K2441, Lewatit K2621, Lewatit K2629, Lewatit K2641.

- Die Eigenschaften dieser Harze, insbesondere spezifische Oberfläche, Porosität, Stabilität, Quellung bzw. Schrumpfung und Austauschkapazität, können durch den Herstellprozess 30 variiert werden.

Optional können auch kommerzielle, makroporöse Kationenaustauscher, die durch partiellen Ionenaustausch oder durch thermische Desulfonierung modifiziert sind, eingesetzt werden.

Die MTBE-Spaltung wird in einem oder mehreren Reaktoren durchgeführt. Bei Verwendung von mehreren Reaktoren sind diese in Reihe oder parallel oder sowohl in Reihe als auch parallel miteinander verschaltet. Es können verschiedene Reaktortypen eingesetzt werden, wie beispielsweise Festbettreaktoren oder Rohrbündelreaktoren oder Kettlereaktoren.

5

Der/die Reaktor(en) wird/werden isotherm, polytrop oder adiabatisch, im geraden Durchgang oder mit externem Recycle betrieben.

Die Reaktionstemperatur in dem Spaltungsreaktor liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren zwischen 60°C und 200 °C, vorzugsweise zwischen 80°C und 120 °C. Bei Verwendung mehrerer Reaktoren sind die Temperaturen unabhängig voneinander gleich oder verschieden.

Die Spaltung von MTBE kann in der Flüssigphase an sauren Ionentauscherharzen wie beispielsweise in DE 3 509 292 bzw. DE 3 610 704 beschrieben oder an sauren Aluminiumoxiden wie beispielsweise in DD 240 739 offenbart, ausgeführt werden. Im letztgenannten Fall sind die Reaktionsbedingungen (167 °C und 1 bar bzw. 297 °C und 10 bar) so gewählt, dass die MTBE-Spaltung auch im Gas-/Flüssigbereich ablaufen kann. Bei den Spaltungsverfahren, die in der reinen Flüssigphase durchgeführt werden, ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der thermodynamischen Gleichgewichtslage keine hohen MTBE-Umsätze im geraden Durchgang erreicht werden können. Wird in einer Spaltungsreaktion, die bevorzugt bei 100°C ablaufen sollte, reines MTBE eingesetzt, so ergibt sich aus thermodynamischer Sicht ein Gleichgewichtsumsatz von ca. 15 mol-%. Ein Problempunkt bei der Spaltung in der flüssigen Phase ist das in der homogenen Flüssigphase gelöste Isobuten, das Folgereaktionen eingehen kann. Wichtigste Folgereaktionen dieser Art sind die säurekatalysierte Dimerisierung und Oligomerisierung. Aus diesem Grunde findet man neben dem gewünschten Zielprodukt Isobuten auch unerwünschte C₈- sowie C₁₂-Komponenten. Bei den unerwünschten C₈-Molekülen handelt es sich um 2,4,4-Trimethyl-1-penten sowie 2,4,4-Trimethyl-2-penten. Hohe Reaktionstemperaturen begünstigen ferner die unerwünschte Nebenreaktion von Methanol zum Dimethylether (DME). Die Dimethyletherbildung führt nicht nur zu einem Methanolverlust, sondern erhöht auch den Aufwand für die Isobutenreinigung.

Die MTBE-Spaltungsreaktion kann auch in einer Reaktionsdestillationskolonne durchgeführt

werden, so offenbart in EP 0 302 336 oder DE 4 322 712. In EP 0 302 336 wird die Abspaltung von Methanol aus MTBE an einem sauren Ionentauscherharz, das im Kolonnensumpf positioniert ist, beschrieben. Die Spaltung des Ethers findet hier im Kolonnensumpf statt, d. h. der Katalysator wird von einem Gemisch aus Ether, Olefin und Alkohol dauerhaft umspült. Zur Herstellung von Isobuten ist dies nachteilig, da zum einen bei relativ hohen Temperaturen unter den sauren Bedingungen leicht höhere Oligomere des Isobutens gebildet werden. Zum anderen werden die sauren Zentren des Katalysators durch Methanol belegt, was zu einer unerwünschten Bildung von Dimethylether führt. In DE 4 322 712 beschreitet man daher einen anderen Weg. Der tertiäre Ether wird dort oberhalb der Reaktionszone einer Reaktionsdestillationskolonne zugeführt, wobei der Verstärkerteil der Kolonne zur Isobutenreinigung dient, während im Abtriebsteil der Kolonne Methanol vom MTBE-Methanol-Azeotrop abgetrennt wird. Das Azeotrop gelangt zurück in die Reaktionszone. Als sauren Katalysator verwendet man ein sulfatiertes Titandioxid-Extrudat. Aus DE 100 20 943 ist ein alternatives Verfahren bekannt, bei dem der zu spaltende Ether (wie MTBE) unterhalb der Reaktionszone in eine Reaktivdestillationskolonne eingebracht wird. Die eigentliche Spaltung findet an einem Azeotrop des Ethers mit dem entsprechenden Alkohol statt.

Sind im erfindungsgemäßen Verfahren der Spaltreaktor (7) und die Kolonne (9) als Reaktivdestillation ausgeführt, kommen bevorzugt strukturierte katalytische Mehrzweckpackungen zum Einsatz, wie sie beispielsweise in US 5 348 710, EP 0 950 433, EP 0428 265, EP 433 222 beschrieben sind. Derartige strukturierte Packungen im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens sind beispielsweise im Handel erhältlich als Katapak® der Sulzer AG, Katamax® der Firma Koch-Glitsch oder Multipak® der Montz GmbH. Üblicherweise werden sie aus Blechen, bevorzugt aus Schwarzstahl, Edelstahl, Hastelloy, Kupfer oder Aluminium oder strukturierten Gewebepackungen hergestellt.

Das Spaltungsgemisch, bestehend aus nicht umgesetztem MTBE, Methanol, Isobuten, Leichtsiedern und Hochsiedern, wird in einer Kolonne ((9) in Figur 1) in ein Isobuten-haltiges Kopfprodukt und ein Sumpfprodukt, das den nicht umgesetzten MTBE und den größten Teil des Spaltmethanols enthält, getrennt.

Es ist in einer weiteren Verfahrensvariante auch möglich, das Sumpfprodukt aus der Kolonne

(9) (Figur 1) in einer zusätzlichen (in Fig. 1 nicht gezeigten) Kolonne in ein MTBE-reiches Sumpfprodukt und ein Kopfprodukt, das hauptsächlich aus einem MTBE/Methanol-Azeotrop besteht, aufzutrennen. Ein Teil dieses Sumpfproduktes kann zur Abtrennung von Hochsiedern ausgeschleust werden. Der andere Teil wird in die Spaltstufe zurückgeführt.

5

Optional kann das Sumpfprodukt aus Kolonne (9) bzw. der Reaktivdestillationskolonne in die Synthesestufe einer MTBE-Anlage gefahren werden.

Das aus dem Reaktionsgemisch destillativ abgetrennte Isobuten enthält Methanol, Wasser und Dimethylether. Optional wird Methanol daraus nach an sich bekannten Verfahren durch Extraktion mit Wasser entfernt.

Der Isobuten-haltige Strom kann in einer Reinigungskolonne in ein Sumpfprodukt, enthaltend hoch reines Isobuten und ein Kopfprodukt, enthaltend Isobuten, leichtflüchtige Nebenprodukte sowie ggf. Wasser fraktioniert werden. Dieser Reinigungskolonne kann ebenfalls eine Wasserwäsche zur Entfernung von Methanol vorgeschaltet werden.

Es ist zusätzlich möglich, das im abgetrennten Isobuten-haltigen Strom enthaltende Wasser (insbesondere nach einer Waschstufe) mit einem Dekanter abzutrennen. Im Dekanter wird ein Zulaufstrom, bestehend aus Isobuten, DME und Wasser in eine schwere, wässrige Phase und eine leichte, organische Phase aus Isobuten und DME aufgetrennt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird dafür bevorzugt eine Kolonne mit einem Dekanter zur Abtrennung von Wasser, der sich im Seitenstrom der Kolonne befindet, verwendet. Die Anordnung des Dekanters im Seitenstrom minimiert die Isobutenverluste. Es ist auch möglich, den Dekanter im Kopf der Kolonne anzuordnen.

Figur 2 stellt eine solche Verfahrensweise schematisch dar. Der z. B. gemäß Figur 1 erhaltene Isobuten-haltige Strom (10) wird mit Wasser (16) im Extraktor (15) gewaschen. Dieser Dimethylether und Wasser enthaltende Isobutenstrom (17) wird in die Kolonne (18) eingespeist, wobei als Kopfprodukt (19) Dimethylether und als Sumpfprodukt (20) hochreines Isobuten abgezogen wird. Unterhalb der Edukteinleitungsstelle wird ein Seitenstrom (21)

flüssig entnommen, der im Dekanter (22) in eine wässrige Phase (23) und in eine an Wasser verarmte organische Phase (24) getrennt wird. Wasser (23) wird abgezogen und die organische Phase (24) in die Kolonne zurückgeführt.

Die Rein-Isobuten-Kolonne (18) hat bevorzugt eine Trennstufenzahl von 25 bis 50, insbesondere von 30-40. Das zu reinigende Isobuten wird in die 15. bis 30. Trennstufe, insbesondere in die 18. bis 24. Trennstufe, jeweils von unten gezählt, eingespeist. Zwei bis fünf Trennstufen unter der Einspeisestelle wird das gesamte Kondensat dieser Trennstufe abgezogen und in den Dekanter geleitet. Nach mechanischer Abtrennung des Wassers wird die organische Phase ein bis zwei Trennstufen tiefer in die Kolonne zurückgeleitet.

Bei einer besonderen Ausführungsform der Wasserabtrennung ist der Dekanter (22) als Dekantierboden innerhalb der Kolonne, z. B. im Kopf angeordnet. Hier fällt nur die wässrige Phase als Seitenabzug an.

Die Destillation kann bei Drücken von 8 bis 20 bar, insbesondere bei Drücken von 8 bis 12 bar durchgeführt werden. Die Destillationstemperaturen sind druckabhängig. Beispielsweise beträgt die Kopftemperatur bei 9 bar circa 40 °C.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Isobuten hat eine Reinheit von 99,90 bis 99,98 Massen-%, insbesondere von 99,94 bis 99,98 Massen-%, ganz besonders von 99,96 bis 99,98 Massen-%.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren können für die Destillation (Kolonne (2), (9) in Fig. 1; Kolonne (18) in Fig. 2) Einbauten verwendet werden, die aus Böden, Füllkörpern oder Packungen bestehen. Bei den Kolonnenböden kommen folgende Typen zum Einsatz: Böden mit Bohrungen oder Schlitzten in der Bodenplatte, Böden mit Hälsen oder Kaminen, die von Glocken, Kappen oder Hauben überdeckt sind, Böden mit Bohrungen in der Bodenplatte, die von beweglichen Ventilen überdeckt sind. Es können auch regellose Schüttungen mit verschiedenen Füllkörpern eingesetzt werden. Sie können aus fast allen Werkstoffen - Stahl, Edelstahl, Kupfer, Kohlenstoff, Steingut, Porzellan, Glas, Kunststoffen usw. - und in verschiedenen Formen - Kugeln, Ringen mit glatten oder profilierten Oberflächen, Ringen mit Innenstegen oder Wanddurchbrüchen, Drahtnetzringen, Sattelkörper und Spiralen - bestehen.

Packungen mit regelmäßiger Geometrie können z.B. aus Blechen oder Geweben bestehen. Beispiele solcher Packungen sind Sulzer Gewebepackungen BX aus Metall oder Kunststoff, Sulzer Lamellenpackungen Mellapack aus Metallblech, Strukturpackungen von Sulzer (Optiflow), Montz (BSH) und Kühni (Rombopack).

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne die Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Beispiel 1: MTBE-Spaltung mit Abtrennung von Isobuten und Methanol

10

Die Spaltung von MTBE, sowie die Abtrennung des produzierten Isobutens und des Methanols vom nicht umgesetzten MTBE wurden in einer Anlage gemäß Figur 1 jedoch ohne die MTBE-Synthesestufe (13) durchgeführt. Für die Abtrennung des MTBE-Methanol-Azeotropes und der C₄- und C₅-Kohlenwasserstoff-Anteile wurde eine Kolonne (2) verwendet, die mit der Gewebepackung Sulzer BX gefüllt war und 30 theoretische Trennstufen besaß. Dabei hatte der Verstärkungsteil einen Innendurchmesser von 50 mm und 15 Trennstufen sowie der Abtriebsteil einen Innendurchmesser von 80 mm und ebenfalls 15 Trennstufen. Die Abtrennung des Isobutens wurde in einer Kolonne (9) mit einem Innendurchmesser von 50 mm durchgeführt, die ebenfalls mit der Gewebepackung Sulzer BX ausgestattet war und 35 theoretische Trennstufen besaß. Für die MTBE-Spaltung wurde ein Rohrreaktor (7) mit einem Innendurchmesser von 21 mm und einer Länge von 160 mm verwendet. Als Katalysator wurde ein handelsübliches Ionenaustauscherharz der Firma Bayer, Lewatit K2621, eingesetzt. Der Rohrreaktor wurde in einem thermostatisierten Ölbad bei 100° C betrieben.

25 Die Betriebsparameter der beiden Kolonnen und des Reaktors waren wie folgt:

			Azeotrop-Kolonne	Isobuten-Kolonne					Spalt-Reaktor
			(2)	(9)					(7)
Druck		bar	10	5	Druck		bar		20
Temperatur					Temperatur		°C		100
	Kopf	°C	128	42	Umsatz MTBE		%		16
	Zulauf	°C	135	84					
	Sumpf	°C	148	106					
Zulauf-Stufe									
	von unten		15	20					
Rücklaufverhältnis	kg/kg		4	3					

Die Mengen und die Zusammensetzungen der einzelnen Ströme sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt. Als Einsatzstoff wurde technisches MTBE (Driveron®) verwendet.

		MTBE	Kolonne (2)		Reaktor	Aus-	Reaktor
		Zulauf	Destillat	Sumpf	Zulauf	schleusung	Produkt
		(1)	(3)	(4)	(5)	(6)	(8)
Massenstrom	kg/h	8.0	3.6	22.5	20.2	2.2	20.2
Massenanteile							
Dimethylether	kg/kg	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00005
Isobutan	kg/kg	0.00025	0.00055	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
Isobuten	kg/kg	0.00000	0.00005	0.00000	0.00000	0.00000	0.10185
1-Buten	kg/kg	0.00010	0.00022	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
n-Butan	kg/kg	0.00010	0.00022	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
trans-2-Buten	kg/kg	0.00025	0.00055	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
cis-2-Buten	kg/kg	0.00030	0.00066	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
C5-KWs	kg/kg	0.00200	0.00437	0.00007	0.00007	0.00007	0.00007
MTBE	kg/kg	0.97840	0.67047	0.97346	0.97346	0.97346	0.81498
2-Methoxybutan	kg/kg	0.00300	0.00284	0.00610	0.00610	0.00610	0.00610
Methanol	kg/kg	0.00600	0.31706	0.00005	0.00005	0.00005	0.05759
tert.-Butanol	kg/kg	0.00800	0.00000	0.00945	0.00945	0.00945	0.00733
Wasser	kg/kg	0.00010	0.00295	0.00000	0.00000	0.00000	0.00053
Diisobuten	kg/kg	0.00150	0.00005	0.01087	0.01087	0.01087	0.01150

5

		Kolonne (9)	
		Destillat	Sumpf
		(10)	(11)
Massenstrom	kg/h	2.1	18.1
Massenanteile			
Dimethylether	kg/kg	0.00048	0.00000
Isobutan	kg/kg	0.00000	0.00000
Isobuten	kg/kg	0.96873	0.00001
1-Buten	kg/kg	0.00000	0.00000
n-Butan	kg/kg	0.00000	0.00000
trans-2-Buten	kg/kg	0.00000	0.00000
cis-2-Buten	kg/kg	0.00000	0.00000
C5-KWs	kg/kg	0.00000	0.00008
MTBE	kg/kg	0.00000	0.91072
2-Methoxybutan	kg/kg	0.00000	0.00682
Methanol	kg/kg	0.03036	0.06079
tert.-Butanol	kg/kg	0.00000	0.00820
Wasser	kg/kg	0.00043	0.00054
Diisobuten	kg/kg	0.00000	0.01285

10

Beispiel 2: Abtrennung von DME und Wasser aus dem Isobuten mit Dekanter am Kopf der Kolonne

Die Aufreinigung des Isobutens durch Abtrennung von Dimethylether und Wasser wurde gemäß Figur 3 in einer Kolonne mit 50 mm Durchmesser durchgeführt. Die Kolonne war mit einer Sulzer-BX-Gewebepackung ausgestattet und besaß 35 theoretische Trennstufen. Der Dekanter (22), aus dem eine wässrige Phase (23) abgezogen wird, war dabei am Kopf der Kolonne (18) angeordnet. Der Zulauf der Anlage entstammt einer MTBE-Spaltung (wie z.B. gemäß Figur 1) mit nachgeschalteter Methanolabtrennung durch Extraktion mit Wasser.

Betriebsparameter der Kolonne:

			DME-Kolonne (18)
Druck		bar	9
Temperatur			
Kopf	°C		57
Zulauf	°C		60
Sumpf	°C		67
Zulauf-Stufe			
von unten			20
Rücklaufverhältnis	kg/kg		43

Stromdaten:

		Kolonne	Kolonne	Kolonne	Dekanter	Dekanter	Dekanter
		Zulauf	Destillat	Sumpf	Zulauf	Abzug	Rücklauf
		(17)	(19)	(20)	(21)	(23)	(24)
Massenstrom	kg/h	6.000	0.199	5.798	8.736	0.002	8.733
Massenanteile							
Dimethylether	kg/kg	0.01000	0.29995	0.00003	0.20378	0.04311	0.20382
Isobuten	kg/kg	0.98930	0.69278	0.99987	0.78859	0.00226	0.78879
C5-KWs	kg/kg	0.00010	0.00000	0.00010	0.00000	0.00000	0.00000
Methanol	kg/kg	0.00001	0.00013	0.00000	0.00017	0.00190	0.00017
Wasser	kg/kg	0.00060	0.00714	0.00000	0.00746	0.95273	0.00721

Dieser Versuch, bei dem die Betriebsparameter hinsichtlich Isobuten-Reinheit und -Ausbeute optimiert worden waren, zeigte, dass die maximale Dimethylether-Konzentration im Destillat auf etwa 30 Gew. % begrenzt ist. Hierdurch gehen etwa 2.5 % des Isobutens über den Destillatstrom verloren. Eine Verringerung dieser Verlustmenge ist mit dieser Dekanteranordnung nicht möglich.

Beispiel 3: Abtrennung von DME und Wasser aus dem Isobuten mit seitlich angeordneten Dekanter

Bei diesen Versuchen wurde gemäß Figur 2 mit der gleichen Kolonne wie in Beispiel 2 gearbeitet, wobei jedoch der Dekanter unterhalb der Zulaufstufe angeordnet war.

Betriebsparameter der Kolonne:

				DME-
				Kolonne
				(18)
Druck		bar		9
Temperatur				
	Kopf	°C		41
	Zulauf	°C		60
	Sumpf	°C		67
Zulauf (17) auf				21
Seitenabzug (21) von				15
Rückführung (24) auf				14
*von unten				
Rücklaufverhältnis		kg/kg		170

10

Stromdaten:

				Kolonne	Kolonne	Kolonne	Dekanter	Dekanter	Dekanter
				Zulauf	Destillat	Sumpf	Zulauf	Abzug	Rücklauf
				(17)	(19)	(20)	(21)	(23)	(24)
Massenstrom		kg/h		6.000	0.063	5.933	19.003	0.004	19.000
Massenanteile									
	Dimethylether	kg/kg		0.01000	0.94949	0.00003	0.00556	0.00117	0.00556
	Isobuten	kg/kg		0.98930	0.05051	0.99987	0.99329	0.00179	0.99348
	C5-KWs	kg/kg		0.00010	0.00000	0.00010	0.00005	0.00000	0.00005
	Methanol	kg/kg		0.00001	0.00000	0.00000	0.00031	0.00823	0.00031
	Wasser	kg/kg		0.00060	0.00000	0.00000	0.00079	0.98881	0.00060

Aus Beispiel 3 ist ersichtlich, dass durch die besondere Anordnung des Dekanters im Destillat Dimethylether-Konzentrationen größer 95 Gew.% erreichbar sind und somit praktisch keine Isobutenverluste auftreten. Damit ergibt sich im Vergleich zu Beispiel 2 eine bessere Wirtschaftlichkeit.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Isobuten durch sauer katalysierte Spaltung von Methyl-tert.-butylether (MTBE),

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Einsatzgemisch, enthaltend MTBE, C₄-, C₅-Kohlenwasserstoffe, Methanol, Methyl-sek.butylether, TBA und C₄-Oligomere

a) in eine Fraktion a), enthaltend MTBE, MSBE, TBA und C₄-Oligomere und

b) in eine Fraktion b), enthaltend C₄-, C₅-Kohlenwasserstoffe, MTBE und Methanol aufgetrennt,

c) das in der Fraktion a) enthaltende MTBE in Methanol und Isobuten gespalten und

d) das Spaltprodukt aus c) nach Abtrennung eines Isobuten-haltigen Stroms in das Einsatzgemisch rückgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die C₄-Oligomere, MTBE, MSBE und TBA aus der Fraktion a) durch eine Destillationsstufe als Sumpfprodukt abgetrennt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die C₄-Oligomere, MTBE, MSBE und TBA aus der Fraktion a) durch einen Ausschleusestrom abgetrennt werden.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass der aus dem Spaltprodukt aus c) abgetrennte Isobuten-haltige Strom in einer Reinigungskolonne in ein Sumpfprodukt, enthaltend reines Isobuten und ein Kopfprodukt, enthaltend Isobuten und leichtflüchtige Nebenprodukte fraktioniert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass der aus dem Spaltprodukt aus c) abgetrennte Isobuten-haltige Strom mit Wasser gewaschen und anschließend in einer Reinigungskolonie in ein Sumpfprodukt, enthaltend reines Isobuten und ein Kopfprodukt, enthaltend Isobuten und leichtflüchtige Nebenprodukte fraktioniert wird.

5

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass das im Isobuten-haltigen Strom enthaltene Wasser mit einem Dekanter entfernt wird.

10

7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass das im Isobuten-haltigen Strom enthaltene Wasser durch einen Dekanter, der im Kopf der Reinigungskolonie angeordnet ist, entfernt wird.

15

8. Verfahren nach Anspruch 4 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass das im Isobuten-haltigen Strom enthaltene Wasser durch einen Dekanter, der als Seitenabzug der Reinigungskolonie angeordnet ist, entfernt wird.

20

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Spaltung gemäß c) und die Abtrennung des Isobutens gemäß d) des in Fraktion a) enthaltenen MTBE in einer Reaktivdestillationskolonie durchgeführt wird.

25

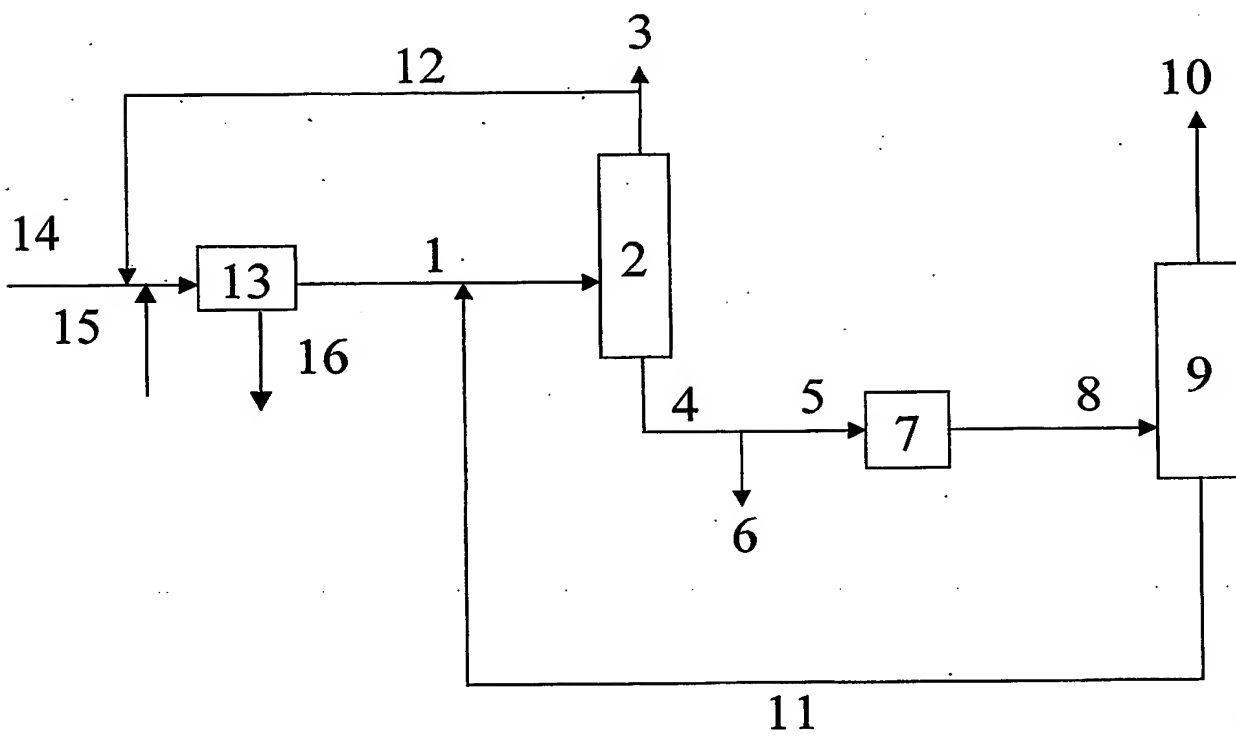


Fig. 1

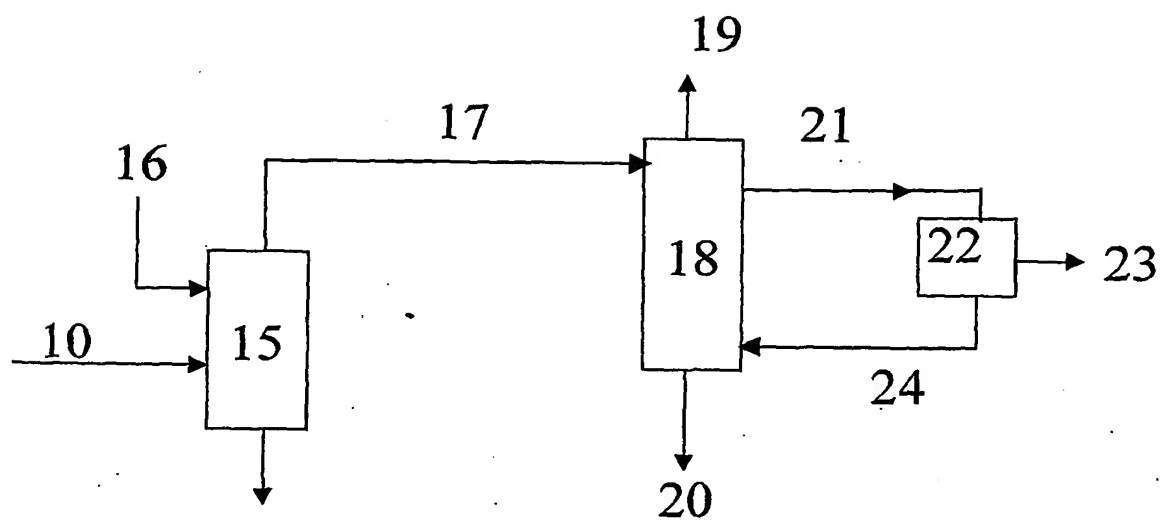


Fig. 2

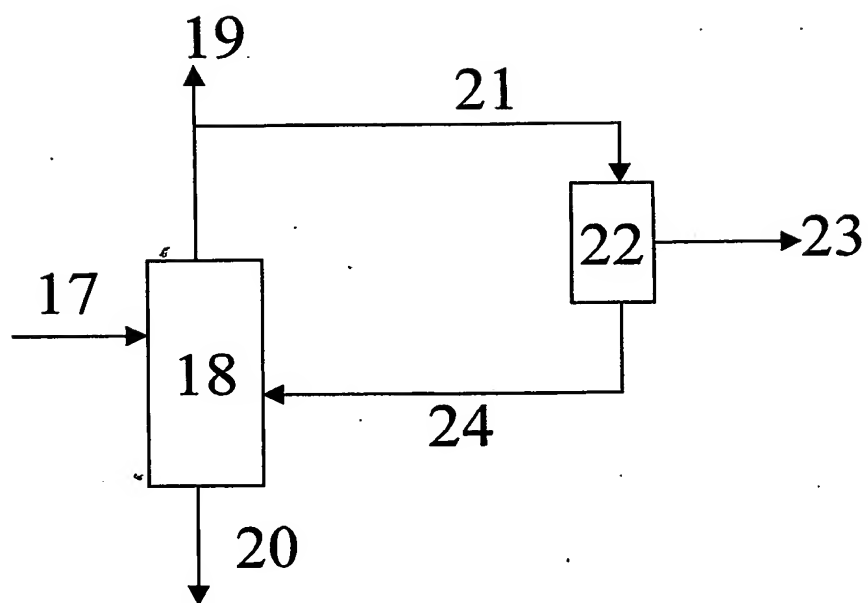


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/07543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C11/09 C07C1/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 240 739 A (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 12 November 1986 (1986-11-12) cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 September 2003

Date of mailing of the international search report

06/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07543

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DD 240739	A	12-11-1986	DD	240739 A1	12-11-1986

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Aktenzeichen

PCT/EP 03/07543

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C11/09 C07C1/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DD 240 739 A (VEB LEUNA-WERKE "WALTER ULBRICHT") 12. November 1986 (1986-11-12) in der Anmeldung erwähnt -----	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. September 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 03/07543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 240739 A	12-11-1986	DD 240739 A1	12-11-1986